

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-140065

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
B41J 2/01  
C09D 11/16  
// C09B 67/08

(21)Application number : 09-243929

(22)Date of filing : 09.09.1997

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(72)Inventor : TAKAO NAGAYUKI  
KAWASE ICHIRO  
MURATA HARUO  
KITAJIMA ISAO  
SEKI TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 08240404 Priority date : 11.09.1996 Priority country : JP

## (54) WATER-BASED RECORDING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-based recording liquid that is excellent in redissolution behavior to inhibit the nozzle clotting by ink drying at their top ends and can realize stabilized ink-jetting particularly in a thermal type ink jet printer.

SOLUTION: This water-based recording liquid contains (1) an organic macromolecular compound bearing anionic groups formed by neutralizing an organic pigment or carbon black with a base, for example, anionic microcapsulate pigment coated with an acrylic resin bearing neutralized carboxyl groups and (2) a water-soluble anionic surfactant and/or a nonionic surfactant with an HLB value of 14. In this case, the content of the organic pigment or carbon black in the anionically microcapsulate pigment is 35-80wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140065

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

11/16

C 0 9 D 11/16

C 0 9 B 67/08

A

// C 0 9 B 67/08

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平9-243929

(71) 出願人 000002886

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月9日

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(31) 優先権主張番号 特願平8-240404

(72) 発明者 鷹尾 長幸

茨城県竜ヶ崎市長ヶ丘3-8-19

(32) 優先日 平8(1996) 9月11日

(72) 発明者 河瀬 一郎

千葉県成田市吾妻1-23-210

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 村田 春夫

千葉県佐原市与倉699-35

(72) 発明者 北島 勇夫

茨城県鹿島郡神栖町知手120-1

(72) 発明者 関 俊大

茨城県鹿島郡神栖町知手2972-8

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 水性記録液

(57) 【要約】

【課題】 再溶解性が良好で、ノズル先端での記録液の乾燥による不吐出を防ぎ、特にサーマルタイプのインクジェットプリンター方式において、安定した吐出を実現できる水性記録液を提供すること。

【解決手段】 (1) 有機顔料又はカーボンブラックを塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類、例えば中和されたカルボキシル基を有するアクリル系樹脂で被覆して成るアニオン性マイクロカプセル化顔料、及び(2) 水溶性のアニオン性界面活性剤及び/又はHLB価14以上の非イオン性界面活性剤を含有する水性記録液であって、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の有機顔料又はカーボンブラックの含有割合が35~80重量%である水性記録液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 有機顔料又はカーボンブラックを塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類で被覆して成るアニオン性マイクロカプセル化顔料、及び(2) 水溶性のアニオン性界面活性剤及び／又はHLB値14以上の非イオン性界面活性剤を含有する水性記録液であって、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の有機顔料又はカーボンブラックの含有割合が35～80重量%であることを特徴とする水性記録液。

【請求項2】 塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類が、塩基で中和されたカルボキシル基を含有する有機高分子化合物類である請求項1記載の水性記録液。

【請求項3】 水溶性のアニオン性界面活性剤及び／又はHLB値14以上の非イオン性界面活性剤が、ソルビタン系界面活性剤である請求項2記載の水性記録液。

【請求項4】 塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類が、酸価30～150KOHmg/g、数平均分子量2000～20000のアクリル系樹脂のカルボキシル基を塩基で中和してなるものである請求項2又は3記載の水性記録液。

【請求項5】 塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類が、ガラス転移温度が-20～40℃の範囲にあるアクリル系樹脂である請求項4記載の水性記録液。

【請求項6】 アニオン性マイクロカプセル化顔料の最大粒子径が1000nm以下、平均粒子径が300nm以下であり、かつ、有機顔料又はカーボンブラックの最大粒子径が200nm以下、一次粒子の平均粒子径が10～100nmの範囲にある請求項2～5のいずれか1つに記載の水性記録液。

【請求項7】 アニオン性マイクロカプセル化顔料が、水に対して自己分散能を有するアニオン性有機高分子化合物類と顔料とを含有する混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に該有機溶媒相を投入することにより自己分散(転相乳化)させて得られたもの、又は、アニオン性基を含有する有機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてを塩基性化合物でもって中和して水に対する溶解能を付与し、顔料と水性媒体中で混練した後、酸性化合物でもってpHを中性又は酸性にしてアニオン性基を含有する有機高分子化合物類を析出(酸析)させて顔料に固着することからなる製法によって得られる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部又はすべてを中和させて分散させて得られたものである請求項1～6のいずれか1つに記載の水性記録液。

【請求項8】 インクジェットプリンター用である請求項1～7のいずれか1つに記載の水性記録液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性ボールペン、万年筆、水性サインペン、水性マーカー等の筆記具、バブルジェット等のサーマル方式やピエゾ方式等のオンデマンドタイプのインクジェットプリンター用に有用な記録液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、高精細度を要求される記録液には染料が用いられてきた。染料を用いた記録液は、高透明度、高精細度や優れた演色性などの特徴を有しているが、耐光性及び耐水性等の問題を有する。

【0003】 近年、耐光性及び耐水性の問題を解決するために、染料から顔料への代替が検討されている。さらに、記録液中の顔料の分散安定性や貯蔵安定性、あるいは染料の耐光性の面から、マイクロカプセル化した染料や顔料を含有した記録液の検討もなされている。

【0004】 インクジェットプリンター用記録液にマイクロカプセルを使用する方法としては、例えば、特開昭62-95366号公報には、ポリマー粒子中に染料インクを内包したマイクロカプセルを記録液に用いる方法が、特開平1-170672号公報には、水に実質的に不溶な溶媒に色素を溶解又は分散させ、これを水中で界面活性剤を用いて乳化分散し、従来の手法によりマイクロカプセル化した色素を記録液に用いる方法が、特開平5-39447号公報には、水、水溶性溶媒並びにポリエステル樹脂の少なくとも1種に昇華性分散染料を溶解又は分散させた内包物を有するマイクロカプセルを記録液に使用する方法が、特開平6-313141号公報には、着色された乳化重合粒子と種々の水性材料からなる水性インキ組成物等が開示されている。

【0005】 しかしながら、上記した技術によって、耐水性や耐光性、あるいは記録液の保存安定性等は改良されるが、インクジェットプリンターを印字した後、長期間、そのままで放置し、再度印字しようとした場合、記録液の再溶解性が悪くノズル先端で記録液が乾燥して、記録液が吐出しないという問題が生じてきた。

【0006】 また、近年、印字スピードの高速化に伴い、マイクロカプセルを含有する記録液を使用した場合、特にサーマルタイプのインクジェットプリンター方式においては、高速連続印字において、記録液の不吐出(液切れ)という問題が生じてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、再溶解性が良好で、ノズル先端での記録液の乾燥による不吐出を防ぎ、特にサーマルタイプのインクジェットプリンター方式において、安定した吐出を実現できる水性記録液を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意、検討を重ねた結果、(1) 顔料を、必要に応じて、硬化剤及び高分子化合物と共に、塩

基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類（以下、「アニオン性有機高分子化合物類」と省略する。）で被覆したアニオン性マイクロカプセル化顔料を使用し、かつ（2）水溶性のアニオン性界面活性剤及び／又はHLB値14以上の非イオン性界面活性剤を含有させて成る水性記録液であって、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の有機顔料又はカーボンブラックの含有割合が35～80重量%である水性記録液は、保存安定性や長期間放置後の信頼性が高く、再溶解性を損なうことないこと、また、サーマルタイプのインクジェットプリンターを使用した高速印字に於いても、不吐出が起ることなく安定した記録画像を得ること等を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、

1. （1）有機顔料又はカーボンブラックを塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類で被覆して成るアニオン性マイクロカプセル化顔料、及び（2）水溶性のアニオン性界面活性剤及び／又はHLB値14以上の非イオン性界面活性剤を含有する水性記録液であって、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の有機顔料又はカーボンブラックの含有割合が35～80重量%であることを特徴とする水性記録液、

【0010】2. 塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類が、塩基で中和されたカルボキシル基を含有する有機高分子化合物類である上記1記載の水性記録液、

【0011】3. 水溶性のアニオン性界面活性剤及び／又はHLB値14以上の非イオン性界面活性剤が、ソルビタン系界面活性剤である上記2記載の水性記録液、

【0012】4. 塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類が、酸価30～150KOHmg/g、数平均分子量2000～20000のアクリル系樹脂のカルボキシル基を塩基で中和してなるものである上記2又は3記載の水性記録液、

【0013】5. 塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類が、ガラス転移温度が-20～40℃の範囲にあるアクリル系樹脂である上記4記載の水性記録液、

【0014】6. アニオン性マイクロカプセル化顔料の最大粒子径が1000nm以下、平均粒子径が300nm以下であり、かつ、有機顔料又はカーボンブラックの最大粒子径が200nm以下、一次粒子の平均粒子径が10～100nmの範囲にある上記2～5のいずれか1つに記載の水性記録液、

【0015】7. アニオン性マイクロカプセル化顔料が、水に対して自己分散能を有するアニオン性有機高分子化合物類と顔料とを含有する混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に該有機溶媒相を投入することにより自己分散（転相乳化）させて得られたもの、又は、アニオン性基を含有する有

機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてを塩基性化合物でもって中和して水に対する溶解能を付与し、顔料と水性媒体中で混練した後、酸性化合物でもってpHを中性又は酸性にしてアニオン性基を含有する有機高分子化合物類を析出（酸析）させて顔料に固着することからなる製法によって得られる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部又はすべてを中和させて分散させて得られたものである上記1～6のいずれか1つに記載の水性記録液、及び

【0016】8. インクジェットプリンター用である上記1～7のいずれか1つに記載の水性記録液、を提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の水性記録液で使用するアニオン性マイクロカプセル化顔料は、有機顔料又はカーボンブラックを、必要に応じて硬化剤及び／又は高分子化合物（但し、アニオン性有機高分子化合物類を除く）と共に、アニオン性有機高分子化合物類で被覆したもので、有機顔料又はカーボンブラックの含有量が35～80重量%のものである。なかでも、有機顔料又はカーボンブラックの一次粒子の最大粒子径が200nm以下であって、平均粒子径が10～100nmの範囲にあり、かつアニオン性マイクロカプセル化顔料の最大粒子径が1000nm以下で、かつ平均粒子径が300nm以下であるものが特に好ましい。

【0018】また、アニオン性有機高分子化合物類が、酸価30～150KOHmg/g、数平均分子量2000～20000のアクリル系樹脂、好ましくはガラス転移温度が-20～40℃の範囲にあるアクリル系樹脂のカルボキシル基を塩基で中和してなるものである場合も特に好ましい。

【0019】更に、そのアニオン性マイクロカプセル化顔料が、硬化剤及び／又は高分子化合物を含有するアニオン性有機高分子化合物類で以て、顔料を被覆した形のものであれば、一層、好ましい。

【0020】更にまた、本発明中のマイクロカプセル化顔料のカプセル中に、チタン、アルミニウムの如き無機物質、顔料誘導体、顔料分散剤、顔料湿潤剤、有機溶剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、あるいは水性記録液用のビヒクル等の他の物質を含めることもできる。

【0021】本発明の水性記録液に含まれるアニオン性マイクロカプセル化顔料の製造方法としては、物理的機械的手法と、コアセルベーション法、界面重合法、イン・サイチュー法などの化学的手法との、二つの方法が挙げられる。

【0022】しかしながら、これらの従来からの方法で得られるマイクロカプセル化顔料の粒径は、サブミクロン以下の大きさのものであっても、粒子径が大きく、マイクロカプセル中の顔料が占める割合が低いため、この

マイクロカプセル化顔料を用いて水性記録液を製造した場合、精細度、演色性、透明性あるいは色の濃度感において必ずしも満足できるものが得られないので、更に微細で、かつ、マイクロカプセル中の顔料が占める割合が高いマイクロカプセル化顔料を製造する必要がある。また、従来からの方法で得られるマイクロカプセル化顔料は、カプセル中の樹脂濃度が高い（顔料濃度が低い）ために、水性記録液に使用する材料が限られるので好ましくない。

【0023】本発明の水性記録液で使用するアニオン性マイクロカプセル化顔料の製造方法としては、基本的には、水に対して自己分散能を有するアニオン性有機高分子化合物類と顔料との混合体（複合物ないしは複合体）を、あるいは顔料と硬化剤及びアニオン性有機高分子化合物との混合体を、有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、あるいは、水中に該有機溶媒相を投入して、自己分散（転相乳化）化する方法（以下、「転相法」という。）が好ましい。

【0024】その他の製造方法としては、アニオン性基を含有する有機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてを塩基性化合物をもって中和して水に対する溶解能を付与し、顔料と水性媒体中で混練した後、酸性化合物をもってpHを中性又は酸性にしてアニオン性基を含有する有機高分子化合物類を析出（酸析）させて顔料に固着することからなる製法によって得られる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部又はすべてを中和させて分散させることにより得る方法（以下、「酸析法」という。）も好ましい。

【0025】これらの方法によって、目的とする従来の方法より微細で高顔料分のアニオン性マイクロカプセル化顔料を含有する水性分散液を製造することができる。

【0026】また、上記転相法において、有機溶媒相中に、記録液用のビヒクルや添加剤を混入させて製造することもできる。特に、記録液用の分散液を直接製造できるという面から、記録液用のビヒクルを有機溶媒相中に混入させて製造することがより好ましい。

【0027】アニオン性マイクロカプセル化顔料のマイクロカプセル中に含まれる顔料は、記録液の濃度感、透明性、演色性を得るために、あるいは、平均粒子径300nm以下の微細なマイクロカプセル化顔料を製造するために、最大粒子径が200nm以下であって、一次粒子の平均粒子径が10～100nmの範囲にある有機顔料又はカーボンブラックが好ましい。

【0028】本発明で使用する顔料の種類は特に限定されないが、代表的なものを例示するととめれば、有機顔料として、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔

料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料又はアゾ系顔料などが挙げられる。また、カーボンブラックとしては、中性、酸性、塩基性カーボン等が挙げられる。

【0029】アニオン性マイクロカプセル化顔料のマイクロカプセル中に顔料と共に含まれていても良い硬化剤は、アニオン性マイクロカプセル化顔料の壁を硬化するために、あるいは、記録液に使用した場合の塗膜強度を高めるために使用され、更に必要であれば、光開始剤、重合開始剤あるいは触媒を添加し、硬化の促進を図ることがより好ましい。

【0030】これら硬化剤としては、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂；トリメチロールフェノール、その縮合物等のフェノール樹脂；テトラメチレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、それらの変性イソシアネート又はブロックダイイソシアネート等のポリイソシアネート；脂肪族アミン、芳香族アミン、N-メチルピペラジン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジアルキルアミノエタノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類；ポリカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート等の酸無水物；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール系エポキシ樹脂、グリシジルメタクリレート共重合体、カルボン酸のグリシジルエステル樹脂、脂環式エポキシ等のエポキシ化合物；ポリエーテルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート（THEIC）等のアルコール類；ペルオキシドによるラジカル硬化あるいはUV硬化や電子線硬化に用いる不飽和基含有化合物としてのポリビニル化合物、ポリアリル化合物、グリコールやポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸の反応物等のビニル化合物等が挙げられる。

【0031】そのような目的で使用する光開始剤としては、例えば、ベンゾイン類、アントラキノ系類、ベンゾフェノン類、含イオウ化合物類やジメチルベンジルケタール等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。

【0032】同様に、重合開始剤としては、例えば、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の如き過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシ

クロヘキサンカルボニトリル等の如きアゾ化合物などが挙げられる。

【0033】また同様に、触媒としては、例えば、コバルト化合物、鉛化合物などが挙げられる。

【0034】アニオン性マイクロカプセル化顔料のマイクロカプセル中に顔料と共に含まれていても良い高分子化合物は、数平均分子量1,000以上のものであれば、特に制限なく使用することができるが、記録液の膜強度の面、カプセルの製造の容易さ面から、数平均分子量が3,000~100,000の範囲のものが好ましい。

【0035】そのような高分子化合物の種類は特に限定されないが、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニル系；アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系；メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系；熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコン系、フッ素系等の高分子化合物、あるいはそれらの共重合体又は混合物などが挙げられる。

【0036】アニオン性マイクロカプセル化顔料を構成するアニオン性有機高分子化合物類は、塩基で中和されたアニオン性基を有するものであれば特に制限はないが、カプセル膜として、あるいは記録液の塗膜として充分なるものを得るために、通常、数平均分子量が2,000~20,000の範囲のものが好ましく、3,000~18,000の範囲のものが特に好ましく、かつ、有機溶剤に溶解して溶液となるものが好ましい。

【0037】アニオン性有機高分子化合物類としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基の如きアニオン性基を有する有機高分子化合物類中のアニオン性基を、アンモニアやトリエチルアミンの如き有機アミンや水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を用いて中和することによって得られるものであって、この中和により水に対する自己分散能又は溶解能が付与されたものが挙げられる。特に望ましい自己分散能又は溶解能は、カルボキシル基を有する有機高分子化合物類中のカルボキシル基を、塩基で以て中和せしめるという形のものである。これらアニオン性基含有有機高分子化合物類中には、これらのアニオン性基を2種以上有していても良い。

【0038】カルボキシル基を有する有機高分子化合物類中のカルボキシル基の量は、酸価が30~150 KOHmg/gの範囲が好ましく、50~150 KOHmg/gとなる範囲がより好ましい。該高分子化合物類の酸価が150を越えると、親水性が高くなり過ぎるため、カプセルの貯蔵安定性が損なわれたり記録画像の耐水性が著しく低下する傾向にあり、また、酸価が30よりも

低いと、カプセルの安定性が損なわれたり粒子径が大きくなる傾向にあるので、好ましくない。

【0039】さらに、酸価が30~150 KOHmg/gの有機高分子化合物類のガラス転移温度(Tg)は、-20~40℃の範囲が好ましい。Tgが40℃より高くなると、記録液の再溶解性が悪くなり、長期間印字しない場合ノズル先端で記録液が乾燥して印字できなくなったり、Tgが-20℃より低くなると、記録画像がべたつく傾向があるため、好ましくない。

【0040】そのようなアニオン性基を有する有機高分子化合物類としては、アニオン性基を中和することにより水に対する自己分散能や溶解能を付与することのできる物であればよく、例えば、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系高分子化合物、あるいはこれらの混合物などであって、アニオン性基を有する樹脂等が挙げられる。

【0041】上記アニオン性基を有する有機高分子化合物類の中でもアクリル系樹脂が好ましく、必須成分としてアクリル酸及び/又はメタクリル酸と、そのアルキルエステル及び/又はそのヒドロキシアルキルエステルとを含有し、更に必要によりスチレンを含有してなり、かつこれらアクリルモノマーとスチレンの合計の含有率が80重量%以上であるアクリル系樹脂が特に好ましい。

【0042】本発明で使用するアニオン性有機高分子化合物類は、カプセル壁材として充分なる分子量を有しているとしても、カプセル壁の耐溶剤性や耐久性などの特性を一層向上化させるために、あるいは、記録液の膜形成後の膜強度を高めるために、予め、使用するアニオン性有機高分子化合物類それ自体に、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基又は $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和二重結合(ビニル基)の如き反応性活性基をペンダントさせておくことによって、あるいは、前記した硬化剤などを混入させておくことによって、カプセルの形成時又は形成後、あるいは、記録液の塗膜形成後に、カプセル壁材用としてのアニオン性有機高分子化合物類それ自体の分子量を増大化させたり、架橋しゲル化する性能を付与させておくことがより好ましい。

【0043】アニオン性基を有する有機高分子化合物類のうち、アクリル系樹脂としては、例えば、アニオン基含有アクリルモノマーと、更に必要に応じて、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。アニオン基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン基からなる群から選ばれる1個以上のアニオン性基を含有するアクリルモノマーが挙げられ、これらの中でもカルボキシル基を有するアクリルモノマーが特に好ましい。さらに、カプセル壁の耐溶剤性や耐久性の向上や、記録

液の膜形成後の膜強度を高めるために、架橋性官能基を有するモノマーを使用することも好ましい。

【0044】カルボキシ基を有するアクリルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0045】スルホン酸基を有するアクリルモノマーとしては、例えば、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げられる。

【0046】ホスホン基を有するアクリルモノマーとしては、例えば、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0047】アニオン基含有アクリルモノマーと共重合し得る他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等の如き(メタ)アクリル酸エステル；

【0048】ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等の如き脂肪酸とオキシラン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -*tert*-ブチルスチレン等の如きスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジルやイタコン酸エチル等の如きイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチルやマレイン酸ジエチル等の如きマレイン酸エステル；フマル酸ジメチルやフマル酸ジエチル等の如きフマル酸エステル；

【0049】アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタ

クリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、*N*-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。

【0050】架橋性官能基を有するモノマーとしては、ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマー、エポキシ基を有するモノマー、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマー等が挙げられる。

【0051】ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に得ることができる。あるいは、上述した水酸基およびカルボキシ基を有するビニル系共重合体に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによっても容易に製造することができる。イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物は、ジイソシアネート化合物と公知のブロック剤とをモル比で約1:1の割合で付加反応させることによって容易に得ることができる。

【0052】エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。

【0053】1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマーとしては、例えば、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0054】アニオン性基含有アクリルモノマーと、更に必要に応じて、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを重合する際に使用する重合開始剤としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の如き過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスクロヘキサンカルボニトリル等の如きアゾ化合物などが挙げられる。

【0055】アニオン性基含有アクリルモノマーと、更

に必要な応じて、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを重合する際に使用する溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット等の如き脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等の如きエステル系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン等の如きケトン系溶剤；メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等の如きアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の如き非プロトン性極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は2種以上を併用して用いることもできる。

【0056】転相法によるアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液は、以下のようにして製造される。

【0057】転相法において、水に対して自己分散能を有するアニオン性有機高分子化合物類と顔料との混合体（複合物ないしは複合体）、あるいは顔料と硬化剤及びアニオン性有機高分子化合物との混合体を有機溶媒相とする際に用いる有機溶剤は、特に限定されるものではなく、アニオン性有機高分子化合物類を溶解し得るものである限り、いずれのものも使用できるが、製造時の溶剤除去の容易さの面から、アセトン、メチルエチルケトンの如きケトン系溶剤；酢酸エチルの如きエステル系溶剤；エタノール、イソプロピルアルコールの如きアルコール系溶剤；ベンゼンの如き芳香族炭化水素系溶剤などの低沸点の溶剤が好ましい。

【0058】アニオン性有機高分子化合物類の割合は、顔料の100重量部に対して、25～186重量部の範囲が好ましく、30～150重量部の範囲が特に好ましい。

【0059】特に、有機溶媒相である混合体（複合物ないしは複合体）にとって望ましいことは、顔料がアニオン性有機高分子化合物類が溶解した有機溶媒相中に微細に、かつ、均一に、何ら凝集することなく、分散安定化されていると同時に、必要に応じて硬化剤や高分子化合物がアニオン性有機高分子化合物類中に相溶しているということであるが、決して、これのみに限定されるものではない。

【0060】かかる混合体の分散安定化法としては、特に限定されるものではないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、(1)粉末顔料を、ビーズミル、ロールミルやサンドミルなどのような、種々の分散機を用いて、アニオン性有機高分子化合物類が溶解した有機溶媒相中に微分散化せしめ、次いで、硬化剤や高分子化合物などを、溶解ないしは分散化せしめるといような方法、あるいは、(2)顔料の合成後のウェット・ケーキ、即ち、水に顔料を分散化せしめたままの状態のものを、中和前のアニオン性有機高分子化合物類中に、ニーダーなどの種々の分散機を用い

て、フラッシングせしめることによって微分散化せしめ、次いで、硬化剤や高分子化合物なども、溶解ないしは分散化せしめるといような方法、などが挙げられる。これらの分散方法において、超微粒子を得るためには、ビーズミル分散あるいはフラッシングする方法がより好ましい。

【0061】また、特に後者の方法は、ウェット・ケーキを用いるので、有機顔料類の乾燥工程を必要としないために、省エネルギーになり、しかも、乾燥工程中に起こる強固なる凝集も、全く起こらないので、極めて有用性の高いものである。

【0062】さらに、分散安定化するために、ジアルキルアミノメチル基やスルホン基、スルファモイル基、フタルイミド基等を有する顔料誘導体、ビッグケミー社製の「BYK-160」、「BYK-166」、ゼネカ社製の「ソルスパーズ24000」等の顔料分散剤等を使用して、分散時間等を短縮することもできる。

【0063】自己分散（転相乳化）を容易にするために、また、溶剤除去操作を簡便にするために、混合体中の溶剤の使用量はできるだけ低く抑えることが望ましく、そのような面から、これらの混合体の粘度は、10000cp以下に調製することが望ましい。

【0064】混合体の有機溶媒相に水を投入することによって、あるいは、水中に該有機溶媒相を投入することによって、自己分散（転相乳化）させるが、その方法としては、有機溶媒相又は水のいずれか一方を、適度に攪拌しながら、その中へ、他方を、ゆっくりと投入することによって、瞬時に、目的とするマイクロカプセル化顔料を形成することができる。

【0065】こうした攪拌における、攪拌機の種類や速度などは、形成される粒子の大きさには、余り、影響を及ぼさないので、攪拌機の種類や攪拌速度は特に制限されない。

【0066】このような製法においては、上記の手順のものでも十分微細なマイクロカプセル化顔料を作ることが可能であるが、更に微細なものを作る方法としては、超音波を有機相にあてながら転相乳化させることである。その超音波の周波数は、特に限定されないが、好ましくは10～200KHzである。

【0067】また、アニオン性基を有する有機高分子化合物類を中和するには、中和用の塩基類を、予め、必要量だけ、有機溶媒相あるいは水相に溶解せしめておく必要がある。特に、有機溶媒相での顔料の凝集を考慮して、水相に塩基類を溶解させておくことがより好ましい。

【0068】更に、形成されたカプセル壁をゲル化処理するために、あるいは、記録液の膜形成後の膜強度を高めるために用いられる硬化剤は、例えば、ポリアミン類の如き水溶性の化合物を用いる場合であっても、予め、必要量だけ、有機溶媒相に溶解しておく必要がある。

【0069】得られるアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液は、実用に供される形態によって、そのまま使用することもでき、あるいは脱溶剤を行って水性分散体として使用することもできる。

【0070】脱溶剤を行う方法としては、一般的なる蒸留法や減圧蒸留法などが挙げられる。

【0071】一方、上記と同様の材料を使用して、酸析により得られたアニオン性基を有する有機高分子化合物類及び顔料からなる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部又はすべてを中和させることにより、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液を得る方法（酸析法）は、以下の手順による。

【0072】（1）アニオン性基を有する有機高分子化合物類と顔料とを、アルカリ性水性媒体中に分散する。また、必要に応じて加熱処理を行い、樹脂のゲル化を図る。

（2）pHを中性又は酸性にすることによって上記有機高分子化合物類を疎水化し、これを顔料に強く固着する。また、必要に応じて加熱処理を行い、樹脂のゲル化を図る。

【0073】（3）必要に応じて、濾過及び水洗を行う。

（4）塩基性化合物でもってカルボキシル基を中和して、水性媒体中に顔料を再分散する。また、必要に応じて加熱処理を行い、樹脂のゲル化を図る。

【0074】工程（1）における顔料の分散方法としては、次の2方法が適当である。

（1-1）有機溶剤媒体中で顔料を、中和された又は中和されていないアニオン性基を有する有機高分子化合物類と共に混練した後、水性媒体中に分散する。

【0075】（1-2）水性媒体中で、中和されたアニオン性基を有する有機高分子化合物類と顔料を混合又は混練する。

【0076】上記第（1-1）の方法では、まず、顔料と、アニオン性基を有する有機高分子化合物類の有機溶剤溶液とを、ボールミル、サンドミル、コロイドミルなどの公知の分散機を使用して微細に分散する。

【0077】この時、使用される有機溶剤は、一般に使用されるものはすべて使用できるが、樹脂に対する溶解性が良く、樹脂の合成上も問題がないもの、蒸気圧が水より高く、脱溶剤し易いもの、さらに、水と混和性のあるものが好ましい。そのような溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。水との混和性は低いが、メチルイソプロピルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-プロピル、塩化メチレン、ベンゼンなども、この方法に使用することができる。

【0078】有機溶剤媒体中に分散させた顔料及びアニ

オン性基を有する有機高分子化合物類から成る分散体を水性媒体中に分散させるには、①アニオン性基を有する有機高分子化合物類のアニオン基を塩基性化合物を用いて中和して親水性化し、水に分散させる方法、あるいは、②塩基性化合物を用いてアニオン性基を中和して得られたアニオン性有機高分子化合物類及び顔料から成る分散体を水に分散させる方法が挙げられる。

【0079】水への分散方法としては、次のような方法が適当である。

（a）アニオン性基を有する有機高分子化合物類及び顔料から成る分散体を塩基性化合物を用いて中和した後、水を滴下する。

（b）塩基性化合物を用いて中和したアニオン性基を有する有機高分子化合物類及び顔料から成る分散体に、水を滴下する。

（c）アニオン性基を有する有機高分子化合物類及び顔料から成る分散体に、塩基性化合物を含有する水を滴下する。

（d）アニオン性基を有する有機高分子化合物類及び顔料から成る分散体を塩基性化合物でもって中和し、水媒体中に添加する。

（e）塩基性化合物を用いて中和して得られたアニオン性有機高分子化合物類及び顔料から成る分散体を水性媒体中に添加する。

（f）アニオン性基を有する有機高分子化合物類及び顔料から成る分散体を、塩基性化合物を含有する水媒体中に添加する。

【0080】水に分散する時には、通常の低シェアーでの攪拌、ホモジナイザーなどでの高シェアー攪拌、あるいは、超音波などを使用して行ってもよい。

【0081】塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの如きアルカリ金属；アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリンの如き有機アミンなどが挙げられる。

【0082】また、上記第（1-2）の方法では、まず、アニオン性基を有する有機高分子化合物類のアニオン性基を前記した塩基性化合物を用いて中和して溶解させ、水性媒体中で顔料と混合又は混練する。この時、水に溶解した樹脂が、有機溶剤を含有していても差し支えないし、脱溶剤を行って実質的に水のための媒体であってもよい。顔料は、粉末顔料、水性スラリー、プレスケーキのいずれも使用できる。水性媒体中で分散する場合においては、顔料は、製造工程を簡略化するために、顔料粒子の2次凝集の少ない水性スラリー又はプレスケーキを使用することが好ましい。混練方法、有機溶剤、塩基性化合物は、有機溶剤媒体中での分散の場合と同じ方法、同じ材料が使用可能である。

【0083】有機溶剤系、水性系いずれの混練の場合であっても、顔料の分散を補助する目的のために、記録画像の耐水性を低下させない範囲で、顔料分散剤や湿潤剤を使用することもできる。

【0084】また、顔料を混練する際、あるいは、混練後であって酸析する前に、顔料以外の物質、例えば、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、被覆剤バインダーの硬化触媒、防錆剤、香料、薬剤などを添加することもできる。

【0085】アニオン性有機高分子化合物類の使用割合は、有機顔料の100重量部に対して、25～200重量部、好ましくは30～150重量部なる範囲内が適切である。アニオン性有機高分子化合物類の使用割合が25重量部よりも少ない場合、顔料を充分微細に分散しにくくなる傾向にあり、また、200重量部よりも多い場合、分散体中の顔料の割合が少なくなり、水性顔料分散体を記録液に使用した時に、配合設計上の余裕がなくなる傾向にあるので、好ましくない。

【0086】さらに、顔料を混練後、加熱処理をしてアニオン性有機高分子化合物類のゲル化を図る場合、混練後の分散液の不揮発分を15重量%以下、好ましくは10重量%以下で行うことが好ましい。

【0087】また、加熱温度はアニオン性有機高分子化合物類の硬化が進む温度以上であれば何等問題はないが、好ましい温度範囲は、70℃～200℃である。70℃以下の温度では、硬化時間がかかりすぎ、200℃以上であると顔料の種類によっては、結晶成長したり分散安定性が壊れたりして、カプセル化しにくい。

【0088】水性媒体中に微分散された顔料にアニオン性有機高分子化合物類を強く固着化する目的で行われる酸析は、塩基性化合物によって中和されて得られたアニオン性有機高分子化合物類を、酸性化合物を加えてpHを中性又は酸性とすることによって疎水性化するものである。

【0089】使用される酸性化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸の如き無機酸類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸の如き有機酸類などが使用できるが、排水中の有機物が少なく、かつ、酸析効果も大きい塩酸あるいは硫酸が好ましい。酸析時のpHは2～6の範囲が好ましいが、顔料によっては酸によって分解されるものもあり、このような顔料の場合には、pH4～7の範囲で酸析することが好ましい。酸析を行う前に、系に存在する有機溶剤を減圧蒸留などの方法を用いて予め除しておくことが好ましい。

【0090】酸析後、必要に応じて濾過及び水洗を行って、分散顔料の含水ケーキを得る。濾過方法としては、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離など公知の方法が採用できる。

【0091】この含水ケーキは、乾燥させることなく、含水した状態のまま塩基性化合物でもってアニオン性

基を再中和することによって、顔料粒子が凝集することなく、微細な状態を保持したまま、水性媒体中に再分散される。

【0092】上記再中和に使用する塩基性化合物の量としては、粒子がほぐれる量であればよく、特に限定されないが、通常は系内のpHが7以上、好ましくは7.5～になるように使用される。また、再分散の方法であるが、塩基性化合物を加え、ディスパー等の簡単な攪拌機で十分である。また、超音波分散機やナノマザー等の分散機も使用できる。

【0093】再中和に使用する塩基性化合物としては、記録液の再分散性及耐水性を考慮し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物やトリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の揮発しにくい有機アミン化合物等の単独、あるいはアンモニア、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンの如き揮発性アミン化合物との併用が好ましい。

【0094】このように、本発明で使用するアニオン性マイクロカプセル化顔料は、何ら、乳化剤などのような、いわゆる補助材料を使用せずとも、微小粒子のカプセル化が可能であり、極めて簡便にして、微小カプセルを調製することができる。

【0095】本発明で使用するマイクロカプセル化顔料中の顔料の平均粒子径は、電子顕微鏡で撮影した写真を用いて、数十サンプルの顔料の長径と短径を加えて平均した実測値を用いる。

【0096】本発明で使用するマイクロカプセル化顔料の平均粒子径は、粒子径測定方法によって多少違いがでることから電子顕微鏡で測定した実測値を用いることが好ましいが、便宜的にはレーザードップラー方式の粒子径測定装置を用いて測定することもできる。

【0097】このようにして得られるアニオン性マイクロカプセル化顔料は、顔料の分散安定性が従来以上に改善され、水性記録液の色材として使用することにより、水性記録液の精細度や耐光性、演色性、透明性等の性能が向上するという利点がある。また、マイクロカプセル中の顔料濃度が高いことから、記録液の色濃度が十分高く、さらに記録液の長期放置後のノズルの詰まりがなく信頼性の高い記録液を提供できる。

【0098】アニオン性マイクロカプセル化顔料中の顔料の含有率は35～80重量%の範囲が好ましい。アニオン性マイクロカプセル化顔料中の顔料の含有率が35%よりも少ない場合、カプセル中の樹脂濃度が高くなるために、記録液用の樹脂や溶剤、助剤等の添加剤と相溶性に限られることがあったり、その添加剤等の添加量が制限されたりするために汎用性に欠け、さらに、カプセル中の顔料濃度が低くなるため、記録液としての水性分散液として使用した場合は、色濃度が高められなかったり、色濃度を高めるために記録液中のマイクロカプセル化顔料の使用割合を高くせざるを得なくなる結果、記録

液の粘度が高くなる傾向にあるので好ましくない。また、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の顔料の含有率が80重量%よりも多い場合、顔料を微細に分散し難くなる傾向にあるので好ましくない。

【0099】また、アニオン性マイクロカプセル化顔料の最大粒子径が1000nmより大きくなった場合、ジェットインキプリンターのノズルを目詰まりさせることもあり、アニオン性マイクロカプセル化顔料の最大粒子径は1000nm以下で、500nm以下であるものがより好ましい。

【0100】さらに、そのアニオン性マイクロカプセル化顔料中の顔料の平均粒子径は300nm以下が好ましく、250nm以下が特に好ましい。使用する有機顔料の平均粒子径が300nmより大きくなると、分散液中のマイクロカプセル化顔料が長期に保存した場合、沈降したり、マイクロカプセル化の際に顔料が凝集した状態でカプセル化されるため、記録液として使用した場合、発色性や透明性あるいは精細度が劣り、特に、OHPシート等に記録した場合、光の透過を遮り、きれいな色を映し出せない傾向にあるので好ましくない。

【0101】本発明中のアニオン性マイクロカプセル化顔料中のアニオン性有機高分子化合物類はアルカリ金属や有機アミンの塩の形で使用されることが好ましい。水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を使用した場合、記録画像中に無機塩基が残存するために、その記録画像の耐水性が悪くなる傾向はあるが、再溶解性に優れ記録液の信頼性が高くなることから好ましい。

【0102】上記有機アミンとしては、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリンの如き揮発性アミン化合物やジエタノールアミンやトリエタノールアミン等の揮発しにくい高沸点の有機アミンも記録液の再溶解性の点から好ましい。

【0103】本発明中のアニオン性マイクロカプセル化顔料は、水性分散液に調製されたならば、水性分散液中のアニオン性マイクロカプセル化顔料の含有量は、水性分散液100重量部中に、70重量部以下が好ましく、2~60重量部の範囲がより好ましく、10~50重量部の範囲が特に好ましい。水性分散液中のマイクロカプセル化顔料の含有量が70重量部より高くなると、実質的には水性分散液が固形状を呈する傾向にあるため、マイクロカプセルの凝集が起こり再度分散を必要とするため、好ましくない。また、水性分散液中のマイクロカプセル化顔料の含有量が2重量部よりも少なくなると、水性記録液に使用した場合、色濃度が十分得られない傾向にあるので好ましくない。水性記録液に、その性能を上げるための添加剤を添加することを考えると、水性分散液中のマイクロカプセル化顔料の含有量が10重量部より少ない場合、添加剤の添加量が制限される傾向にあるの

で、好ましくない。

【0104】本発明の水性記録液は、(1)有機顔料又はカーボンブラックを塩基で中和されたアニオン性基を含有する有機高分子化合物類で被覆して成るアニオン性マイクロカプセル化顔料、及び(2)水溶性のアニオン性界面活性剤及び/又はHLB価14以上の非イオン性界面活性剤を含有し、しかも、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の有機顔料又はカーボンブラックの含有割合が35~80重量%であり、さらに水溶性有機溶剤、水等を混合して調製される。更に必要に応じて、水溶性樹脂、有機アミン、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート剤等を添加することもできる。

【0105】本発明の水性記録液で使用する水溶性のアニオン性界面活性剤及びHLB価14以上の非イオン性界面活性剤は、水に溶解するか又はHLB価が14以上であれば特に限定されない。

【0106】本発明の水性記録液で使用するアニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、高級アルコール硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩；ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸塩；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩；アルキル燐酸カリウム等のアルキル燐酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のアルキルアリル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等が挙げられる。

【0107】本発明の水性記録液で使用するHLB価14以上の非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル；ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチ

レンソルピタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルピタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルピット等のポリオキシエチレンソルピット脂肪酸エステル；グリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0108】特に、上記界面活性剤の中でも、ソルピタン系の界面活性剤が、アニオン性マイクロカプセル化顔料の安定性、記録液の再溶解性、記録液の粘性が低く、印字スピードの高速化を図れ、泡の発生が少ないので好ましい。

【0109】本発明の水性記録液中のアニオン性マイクロカプセル化顔料の含有割合は、水性記録液の色濃度、精細度、透明性及び色相の彩度等の面から、記録液100重量部中1～30重量%の範囲が好ましく、3～20重量%の範囲が特に好ましい。

【0110】上記界面活性剤の含有割合は、水性記録液の安定性及び粘性の面から、水性記録液100重量部中0.1～20重量%の範囲が好ましく、0.5～10重量%の範囲が特に好ましい。界面活性剤の量が少ないと、とりわけサーマル方式のインクジェットプリンターにおいて、不吐出が起り易く、また、20重量%を越えると液の粘性が高くなったり記録画像の耐水性が悪くなったりする傾向にあるので好ましくない。

【0111】水性記録液に用いる水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレンエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコール類とエーテル類が好ましい。

【0112】水性記録液中の水溶性有機溶剤の含有割合は、50重量%以下が好ましく、5～40重量%の範囲が特に好ましい。

【0113】水性記録液に必要に応じて用いる水溶性樹脂としては、例えば、にかわ、ゼラチン、カゼイン、ア

ルブミン、アラビアゴム、フィッシュグリュースなどの天然タンパク質やアルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ芳香族アミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエステル、スチレンマイレイン酸、スチレンアクリル酸樹脂やこれらの共重合体等の合成高分子等が挙げられる。

【0114】水溶性樹脂は、定着性や粘度調節、速乾性を挙げる目的で、必要に応じて使用されるものであり、水性記録液中での水溶性樹脂の含有割合は、30重量%以下が好ましく、20重量%以下が特に好ましい。

【0115】水性記録液に必要に応じて用いる有機アミンとしては、例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-(アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、ピペリジン、モルフォリン等が挙げられる。

【0116】本発明の水性記録液の製造方法は、アニオン性マイクロカプセル化顔料を、必要に応じて、ビーズミル、ロールミルやサンドミルなどのような種々の分散機を用いて分散した後に、あるいは単にディスパー等の簡単な攪拌機で分散した後に、水溶性の界面活性剤又はHLB価14以上の界面活性剤、水溶性有機溶剤、水、水溶性樹脂等と攪拌混合する操作で製造することができる。また、必要に応じて、他の界面活性剤、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤等を攪拌時に添加して製造することもできる。

【0117】上記で調製された水性記録液を用いて記録画像を形成させる方法としては、オンデマンド方式のインクジェットプリンターを用いて、各種の紙、シート、フィルム、繊維、金属等に印字させる。

【0118】インクジェットプリンターとしては、特に限定されないが、例えば、プリンターヘッドに圧電素子を用いたピエゾタイプや記録液に熱エネルギーを加え微細孔からインキを液滴として吐出させて記録するヒートタイプ等があげられる。

【0119】さらに、印字後に熱や紫外線等のエネルギーを加えることによって画像を定着させることも可能である。

【0120】これらのインクジェットプリンターに記録したい画像の電気信号を与え、上記インキを用いてフルカラー記録画像を得る。

【0121】このようにして製造された水性記録液は、ピエゾ方式やサーマル方式等のジェットプリンターに用いることにより、記録画像の精細度、発色性、透明性、耐水性及び再溶解性に優れ、さらに、ジェットプリンタ

一のノズル先端での液だまりがなく、液の保存安定性に優れるとともに、ジェットプリンターを長期間使用しないまま放置した場合でも、ノズルの詰まりがなく、高い信頼性の下で印刷することができる。さらに、サーマルタイプのインクジェットプリンターの高速印字においても不吐出することなく、安定した記録画像を得ることができる。

#### 【0122】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。以下において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、『重量部』及び『重量%』を表わす。

【0123】合成例1（アニオン性基を有する有機高分子化合物類の合成）

n-ブチルメタクリレート17.5部、n-ブチルアクリレート10.7部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、メタクリル酸26.8部及び「パーブチル O」〔日本油脂(株)製のtert-ブチルパーオキシオクトエート〕5.0部から成る混合液を調製した。

【0124】次に、メチルエチルケトン250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が70、数平均分子量12500のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は48%であった。以下、これを樹脂溶液(A-1)と略記する。

【0125】合成例2（同上）

n-ブチルメタクリレート17.5部、n-ブチルアクリレート10.7部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、メタクリル酸26.8部及び「パーブチル O」20.0部から成る混合液を調製した。

【0126】次に、メチルエチルケトン250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が68、数平均分子量5600のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は50%であった。以下、これを樹脂溶液(A-2)と略記する。

【0127】合成例3（同上）

n-ブチルメタクリレート15.3.8部、n-ブチルアクリレート20.4部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、メタクリル酸38.3部及び「パーブチル O」5.0部から成る混合液を調製した。

【0128】次に、メチルエチルケトン250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が98、数平均分子量12500のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は51%であった。以下、これを樹脂溶液(A-3)と略記する。

【0129】合成例4（同上）

n-ブチルメタクリレート17.1.4部、n-ブチルアクリレート6.3部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、アクリル酸34.8部及び「パーブチル O」20.0部から成る混合液を調製した。

【0130】次に、メチルエチルケトン250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が95、数平均分子量8800のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は50%であった。以下、これを樹脂溶液(A-4)と略記する。

【0131】合成例5（アニオン性基を有する有機高分子化合物類の合成—ゲル化処理用）

n-ブチルメタクリレート8.3.8部、n-ブチルアクリレート8.9.4部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、メタクリル酸26.7部、グリシジルメタクリレート12.5部及び「パーブチル O」20.0部から成る混合液を調製した。

【0132】次に、メチルエチルケトン250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が69、数平均分子量10400のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は50%であった。以下、これを樹脂溶液(A-5)と略記する。

【0133】合成例6（アニオン性基を有する有機高分子化合物類の合成）

n-ブチルメタクリレート51.0部、n-ブチルアクリレート126.7部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、アクリル酸34.8部及び「パーブチル O」5.0部から成る混合液を調製した。

【0134】次に、メチルエチルケトン250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固形分の酸価が97、数平均分子量13200、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-14℃のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は50%であった。以下、これを樹脂溶液(A-6)と略記する。

【0135】合成例7（同上）

スチレン98.0部、メチルメタクリレート36.8部、n-ブチルアクリレート49.0部、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート39.2部、メタクリル酸27.0部及び「パーブチル O」5.0部から成る混合液を調製した。

【0136】次に、メチルエチルケトン250部をフラスコに仕込んで、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させた後、上記の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、更に同温度で15時間反応させて、固

形分の酸価が76、数平均分子量17800、Tgが45℃のビニル系樹脂の溶液を得た。この樹脂溶液の不揮発分は48%であった。以下、これを樹脂溶液(A-7)と略記する。

【0137】合成例1～7で得た樹脂溶液(A-1)～

(A-7)の不揮発分、樹脂の分子量、酸価及びガラス転移温度(Tg)を下記表1にまとめて示した。

【0138】

【表1】

	分子量	酸価	不揮発分(%)	Tg(℃)
合成例1 A-1	12500	70	48	28
合成例2 A-2	5600	68	50	20
合成例3 A-3	12500	98	51	30
合成例4 A-4	8800	95	50	23
合成例5 A-5	10400	69	50	35
合成例6 A-6	13200	97	50	-14
合成例7 A-7	17800	76	47.3	45

【0139】製造例1(シアン色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の製造)

合成例3で得た樹脂溶液(A-3)22.1部、「ファストゲン・ブルー・TGR」(大日本インキ化学工業(株)製のC.I.ピグメント・ブルー15:3、平均粒子径50nm、最大粒子径100nm)14.25部、分散助剤としてジメチルアミノメチル銅フタロシアニン0.75部、メチルエチルケトン78.2部、「スーパー・ベッカミン L-109-60」(大日本インキ化学工業(株)製のメラミン樹脂)4.7部及び平均粒子径が0.5mmのセラミック・ビーズ300部を、ステンレス製容器に入れた後、その混合物を、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズを濾別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

【0140】次に、上記マイクロカプセル化顔料用ペースト40.0部及びジエタノールアミン0.4部をポリカップに入れた後、攪拌機を用いて混合し、有機溶媒相とした後、この有機溶媒相を攪拌しながら、かつ有機溶媒相に45KHzの超音波を照射しながら、有機溶媒相中にイオン交換水50部を12分間かけて滴下して、自己分散(転相乳化)させて、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液を得た。

【0141】更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた後、同温度で5時間保持して、カプセル壁のゲル化処理を行った。

【0142】このようにして得たアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-1)中のマイクロ

カプセル化顔料の粒径を「UPA-150」(日機装社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機)を用いて測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は146nmで、最大粒子径は1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の不揮発分濃度は24.5%で、マイクロカプセル中の顔料の含有量は51.7%であった。

【0143】製造例2(同上)

(1) 顔料混練工程

容量250mlのガラスビンに、合成例2で得た樹脂溶液(A-2)15.0部、ジメチルエタノールアミン0.8部及び「ファストゲン・ブルー・TGR」15部を加え、イオン交換水を加えて総量が75部となるようにした後、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加え、ペイントシェーカーを用いて4時間混練を行った。混練終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

【0144】(2) 酸析工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに、水を加えて倍に希釈した後、ディスパーで攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時のpHは3～5であった。

【0145】(3) 濾過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

【0146】(4) 中和、及び、水性媒体への再分散工

程

含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%となるように調整して、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-2)を得た。

【0147】製造例1と同様にしてアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-2)中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は182nmで、1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は67%であった。

【0148】製造例3(マゼンタ色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の製造)

合成例1で得た樹脂溶液(A-1)23.4部、「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS」(大日本インキ化学工業(株)製のC. I. ビグメント・レッド122、平均粒子径45nm、最大粒子径100nm)14.25部、分散助剤としてジメチルアミノメチルキナクリドン0.75部、メチルエチルケトン76.9部、「スーパー・ベッカミンL-109-60」(大日本インキ化学工業(株)製のメラミン樹脂)4.7部及び平均粒子径が0.5mmのセラミック・ビーズ300部を、ステンレス製容器に入れた後、その混合物を、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズを濾別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

【0149】次に、上記マイクロカプセル化顔料用ペースト40.0部及びジエタノールアミン0.4部をポリカップに入れた後、攪拌機を用いて混合して、有機溶媒相とした後、この有機溶媒相を攪拌しながら、かつ有機溶媒相に45KHzの超音波を照射しながら、有機溶媒相中にイオン交換水50部を12分間かけて滴下して、自己分散(転相乳化)させて、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液を得た。

【0150】更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた後、同温度で5時間保持して、カプセル壁のゲル化処理を行った。

【0151】このようにして得たアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-3)中のマイクロカプセル化顔料の粒径を、製造例1と同様にして測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は143nmで、最大粒子径は1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の不揮発分濃度は23.4%で、マイクロカプセル中の顔料の含有量は51.7%であった。

【0152】製造例4(同上)

(1) 顔料混練工程

容量250mlのガラスビンに、合成例6で得た樹脂溶液

(A-4)15.0部、ジメチルエタノールアミン0.8部及び「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS」(大日本インキ化学工業(株)製のC. I. ビグメント・レッド122、平均粒子径45nm、最大粒子径100nm)15部を加え、イオン交換水を加えて総量が75部となるようにした後、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加えた後、ペイントシェーカーにより4時間混練を行った。混練終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

【0153】(2) 酸析工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて倍に希釈した後、ディスパーで攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時のpHは3~5であった。

【0154】(3) 濾過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

【0155】(4) 中和、及び、水性媒体への再分散工程

含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10%NaOH水溶液を加えた。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%となるように調整して、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-4)を得た。

【0156】製造例1と同様にして、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-4)中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は172nmで、1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は67%であった。

【0157】製造例5(同上)

合成例7で得た樹脂溶液(A-7)23.7部、「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS」(大日本インキ化学工業(株)製のC. I. ビグメント・レッド122、平均粒子径45nm、最大粒子径100nm)14.25部、分散助剤としてジメチルアミノメチルキナクリドン0.75部、メチルエチルケトン76.6部、「スーパー・ベッカミンL-109-60」(大日本インキ化学工業(株)製のメラミン樹脂)4.7部及び平均粒子径が0.5mmのセラミック・ビーズ300部を、ステンレス製容器に入れた後、その混合物を、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズを濾別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

【0158】次に、上記マイクロカプセル化顔料用ペースト40.0部及びジエタノールアミン0.4部をポリカップに入れた後、攪拌機を用いて混合して、有機溶媒

相とした後、この有機溶媒相を攪拌しながら、かつ有機溶媒相に45 KHzの超音波を照射しながら、有機溶媒相中にイオン交換水50部を12分間かけて滴下して、自己分散（転相乳化）させて、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液を得た。

【0159】更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた後、同温度で5時間保持して、カプセル壁のゲル化処理を行った。

【0160】このようにして得たアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-5）中のマイクロカプセル化顔料の粒径を、製造例1と同様にして測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は153nmで、最大粒子径は1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の不揮発分濃度は23.9%で、マイクロカプセル中の顔料の含有量は51.7%であった。

【0161】製造例6（イエロー色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の製造）

#### （1）顔料混練工程

容量250mlのガラスビンに、合成例4で得た樹脂溶液（A-4）15.0部、ジメチルエタノールアミン0.8部及び「シムラーファースト・イエロー・8GF」（大日本インキ化学工業（株）製のC. I. ピグメント・イエロー・17）15部を加え、イオン交換水を加えて総量が75部となるようにした後、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加えた後、ペイントシェーカーを用いて4時間混練を行った。混練終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

#### 【0162】（2）酸析工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて倍に希釈した後、ディスパーで攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時のpHは3～5であった。

#### 【0163】（3）濾過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

【0164】（4）中和、及び、水性媒体への再分散工程

含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体のpHが8.5～9.5となるまで10%NaOH水溶液を加えた。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%となるように調整して、イエロー色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-6）を得た。

【0165】製造例1と同様にして、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-6）中のマイ

クロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は179nmで、1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は67%であった。

【0166】製造例7（シアン色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の製造）

#### （1）顔料混練工程

容量250mlのガラスビンに、合成例4で得た樹脂溶液（A-4）15.0部、ジメチルエタノールアミン1.1部及び「ファストゲン・ブルー・TGR」15部を加え、イオン交換水を加えて総量が75部となるようにした後、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加えた後、ペイントシェーカーを用いて4時間混練を行った。混練終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

#### 【0167】（2）酸析工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて倍に希釈した後、ディスパーで攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時のpHは3～5であった。

#### 【0168】（3）濾過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

【0169】（4）中和、及び、水性媒体への再分散工程

含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体のpHが8.5～9.5となるまで水酸化ナトリウムの10%水溶液を加えた。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%となるように調整して、ブルー色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-7）を得た。

【0170】製造例1と同様にして、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-7）中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は152nmで、1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は67%であった。

【0171】製造例8（カプセル壁のゲル化処理をしたカーボンブラックのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の製造）

#### （1）顔料混練工程

容量1000mlのステンレス製ビーカーに、合成例5で得た樹脂溶液（A-5）15.0部、ジメチルエタノールアミン0.8部及び「#960（三菱化学社製の中級カーボンブラック：平均粒子径16nm）」15部を加え、イオン交換水を加えて総量が75部となるようにした後、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ500部を加えた後、サンドミル（カンベ家庭塗料株式会社

製)を用いて、周速7.9m/s、温度20℃で4時間混練を行った。混練終了後、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。

#### 【0172】(2) ゲル化処理工程

塩基で中和されたカルボキシル基を有する樹脂と顔料から成る分散体を水に分散したものに水を加えて3倍に希釈した後、オートクレーブ中で、120℃で加熱ゲル化処理をした。

#### 【0173】(3) 酸析工程

ゲル化処理をした後、常温で、ディスパーで攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで加えた。この時のpHは3~5であった。

#### 【0174】(4) 濾過及び水洗工程

樹脂が固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過した後、塩を水洗して、含水ケーキを得た。

#### 【0175】(5) 中和、及び、水性媒体への再分散工程

含水ケーキをディスパーを用いて攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10%NaOH水溶液を加えた。更に、1時間攪拌を続けた後、水を加えて、不揮発分が20%となるように調整して、カーボンブラックのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-8)を得た。

【0176】製造例1と同様にして、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-8)中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は113nmで、1000nm以上の粒子は0%であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は67%であった。

【0177】製造例9(カーボンブラックの界面重合によるマイクロカプセル化顔料含有水性分散液の製造)

オレイン酸(東京化成社製)400部と「MA-100」(三菱化学社製の中級カーボンブラック:平均粒子径22nm)100部を、ダイノーミルKDL-SPECIAL型(シンマルエンタープライゼス社製)で0.5mmφのジルコニアビーズを充填率80%で用いて5時間分散させた。この分散液80部に10%ポリビニルアルコール水溶液(東京化成社製のポリビニルアルコール、 $n=1750$ を用いてイオン交換水で濃度を10%に調製したもの)100部を加え、ホモキサー(特殊機化工業社製)を用いて回転数12000rpm、15分間の条件で分散し乳化した。この乳化液に10%ポリビニルアルコール水溶液100部と1%塩酸水溶液5部を加えて15分攪拌し、更にホルマリン5部を加え、40℃で1時間攪拌を続けて縮合させ、不揮発分濃度36.5%のマイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-9)を得た。

【0178】製造例1と同様にして、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-9)中のマイクロカプセル化顔料の粒径を測定した結果、マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は4252nmで、1000nm以上の粒子は80%以上であった。また、マイクロカプセル中の顔料の含有量は15.2%であった。

【0179】製造例1~8で得たアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-1)~(MC-8)の内容を以下の表2にまとめて示した。

【0180】

【表2】

	樹脂 溶媒	使用 顔料	カプ セル 化法	樹脂 分散 塩基	体 積 平 均 粒子径	不揮発 分濃度	1000 nm> 割合	カプセ ル中の 顔料分
製造例1(MC-1)	A-3	TGR	塩相	DEA	146nm	24.5%	0%	51.7%
製造例2(MC-2)	A-2	TGR	酸析	NaOH	182nm	20%	0%	67%
製造例3(MC-3)	A-1	RTS	塩相	DEA	143nm	23.4%	0%	51.7%
製造例4(MC-4)	A-6	RTS	酸析	NaOH	172nm	20%	0%	67%
製造例5(MC-5)	A-7	RTS	塩相	DEA	153nm	23.9%	0%	51.7%
製造例6(MC-6)	A-4	BGF	酸析	NaOH	179nm	20%	0%	67%
製造例7(MC-7)	A-4	TGR	酸析	NaOH	152nm	20%	0%	67%
製造例8(MC-8)	A-5	CB1	酸析	NaOH	113nm	20%	0%	67%
製造例9(MC-9)	PVA	CB2	—	—	4252nm	36.5%	80%	15.2%

【0181】上表中、「TGR」は、「ファストゲン・ブルー・TGR」(大日本インキ化学工業(株)製のC. I. ピグメント・ブルー15)を表わし、「RTS」は、「ファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS」(大日本インキ化学工業(株)製のC. I. ピグメント・レッド122)を表わし、「BGF」は、「シムラーファースト・イエロー・8GF」(大日本インキ化学工業(株)製のC. I. ピグメント・イエロー・17)を表わし、「TGR」は、「ファストゲン・ブルー・TGR」(大日本インキ化学工業(株)製のC. I. ピグメント・ブルー15)を表わし、「CB1」は、「#960」(三菱化学社製の中級カーボンブラックを表わし、「CB2」は、「MA100」(三菱化学社製の中級カーボンブラックを表わし、「PVA」は、ポリビニルアルコールとホルマリンの溶液を表し、「樹脂分散塩基」とは、アニオン性基含有有機高分子化合物類のアニオン性基を中和するために用いた塩基を表わし、「DEA」は、ジメチルエタノールアミンを表わし、「不揮発分濃度」とは、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液の不揮発分濃度を表わし、「1000nm>割合」とは、アニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液中の粒子径1000nm以上のマイクロカプセル化顔料粒子の割合を表わし、「カプセル中の顔料分」とは、マイクロカプセル中の顔料の含有量を表わす。

#### 【0182】実施例1

製造例7で得た銅フタロシアニンブルーのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-7)3

7.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「レオドルTW-S120」(花王社製のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート:HLB価14.9)1.5部及びイオン交換水43.0部を混合して、顔料分が5.0%のシアン色の水性記録液を調製した。

#### 【0183】実施例2

製造例1で得た銅フタロシアニンブルーのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-1)39.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「レオドルTW-L120」(花王社製のポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート:HLB価16.7)1.5部及びイオン交換水43.0部を混合して、顔料分が5.0%のシアン色の水性記録液を調製した。

#### 【0184】実施例3

製造例2で得た銅フタロシアニンブルーのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-2)37.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「エマルゲン147」(花王社製のポリオキシエチレンラウリルエーテル:HLB価16.3)1.5部及びイオン交換水43.0部を混合して、顔料分が5.0%のシアン色の水性記録液を調製した。

#### 【0185】実施例4

製造例3で得たマゼンタ色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液(MC-3)41.3部に、エ

チレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「エマルゲン950」（花王社製のポリオキシエチレンラウリルエーテル：HLB価18.2）1.5部及びイオン交換水39.2部を混合して、顔料分が5.0%のマゼンタ色の水性記録液を調製した。

#### 【0186】実施例5

製造例4で得たマゼンタ色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-4）37.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「レオドールTW-S120」（HLB価14.9）1.5部及びイオン交換水43.0部を混合して、顔料分が5.0%のマゼンタ色の水性記録液を調製した。

#### 【0187】実施例6

製造例6で得たイエロー色のアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-6）37.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「レオドールTW-S120」（HLB価14.9）1.5部及びイオン交換水43.0部を混合して、顔料分が5.0%のイエロー色の水性記録液を調製した。

#### 【0188】実施例7

製造例8で得たカーボンブラックのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-8）37.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「レオドールTW-S120」（HLB価14.9）1.5部及びイオン交換水43.0部を混合して、顔料分が5.0%のブラック色の水性記録液を調製した。

#### 【0189】実施例8

製造例7で得た銅フタロシアニンブルーのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-7）37.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「ベレックスOT-P」（花王社製のジアルキルスルホコハク酸ナトリウム：水溶性）2.0部及びイオン交換水42.5

部を混合して、顔料分が5.0%のシアン色の水性記録液を調製した。

#### 【0190】実施例9

製造例7で得た銅フタロシアニンブルーのアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-7）37.5部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「ネオベレックスF-25」（花王社製のドベシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：水溶性）3.0部及びイオン交換水41.5部を混合して、顔料分が5.0%のシアン色の水性記録液を調製した。

【0191】実施例1～9において、水性記録液を調製するに当たっては、特にビーズミルやロール等の分散機を必要とせず、単に混合するのみで調製できたので、分散設備が不要で、分散工程や労力を短縮でき、製造時間の短縮あるいは分散エネルギーの省力化ができ、生産性を大きく上げるとともに製造コストの削減することができた。また、これらに使用したアニオン性マイクロカプセル化顔料含有水性分散液は、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の顔料分が67%と高く、また、水性分散液中の顔料分も13.4%以上と高く、記録液としての性能を上げるために使用される水溶性樹脂や水溶性有機溶剤等の他の材料をかなりの量で添加可能であり、汎用性が高かった。

【0192】次に、各実施例で得たシアン色、マゼンタ色、イエロー色及びブラック色の水性記録液中のマイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径及び80℃の恒温槽で10日間貯蔵した後の体積平均粒子径を表3に示した。

【0193】また、各実施例で得た水性記録液をポリビンに入れて激しく振った後、泡立ちの状態を観察し、泡立ちが少ない場合を「○」、泡立ちが見られる場合を「△」として評価し、その結果を表3の「泡立ち性」の欄にまとめて示した。

#### 【0194】

#### 【表3】

	マイクロ カプセル化 顔料	界 面 活 性 剤		体積平均径( $\mu\text{m}$ )		溶 立 性
		商 品 名	HLB値	貯蔵前	貯蔵後	
実施例1	MC-7	レオドールTW-S120	14.9	154	152	○
実施例2	MC-1	レオドールTW-L120	16.7	143	147	○
実施例3	MC-2	エマルゲン147	16.3	188	190	△
実施例4	MC-3	エマルゲン950	18.2	139	142	△
実施例5	MC-4	レオドールTW-S120	14.9	173	178	○
実施例6	MC-6	レオドールTW-S120	14.9	178	176	○
実施例7	MC-8	レオドールTW-S120	14.9	112	110	○
実施例8	MC-7	ベレックス0TP	—	151	157	△
実施例9	MC-7	ネオベレックスF-25	—	148	149	△

【0195】表3に示した結果から、各実施例で得た水性記録液中のアニオン性マイクロカプセル化顔料の体積平均粒子径は、貯蔵前後でほぼ同等の値を示し、さらに粒子の沈降が見られず、貯蔵安定性及び分散安定性に非常に優れていることが理解できる。特に、ソルビタン系の界面活性剤（「レオドールTW-S120」及び「レオドールTW-L120」）を使用した水性記録液は、粘度も低く、その記録液を激しく振っても泡の発生が少なく、非常に優れていることが理解できる。

【0196】次に、上記記録液を用いて、キャノン社製のバブルジェット方式のプリンター「BJC-400J」を用いて、文字プリントモード（高速）及び高精細モード（低速）にて、カラー記録画像をコピー紙に印字し、印刷画像の状態を以下の基準で評価し、その結果を表4にまとめて示した。

【0197】（印刷画像の評価基準）

○ = 印字良好、不吐出無し

△ = ところどころ不吐出有り

× = 液切れを起こし、不吐出になり、画像を読むことができない。

【0198】また、これらの水性記録液を詰めたノズルを室温で15日間放置した後、印刷を再開する際、通常、クリーニングをしてから印刷を再開することになるが、良好な印刷状態となるまでに要したクリーニングの回数を基に、水性記録液の再溶解性を以下の評価基準で評価し、その結果を表4にまとめて示した。

【0199】（水性記録液の再溶解性の評価基準）

○ = クリーニングが3回以内で印字可能

△ = クリーニングが4～9回で印字可能

× = クリーニングが10回以上で印字可能

【0200】

【表4】

	マイクロ カプセル化 顔料	印刷画像の状態		記録液の 再溶解性
		高速モード	低速モード	
実施例1	MC-7	○	○	○
実施例2	MC-1	○	○	○
実施例3	MC-2	○	○	△
実施例4	MC-3	○	○	△
実施例5	MC-4	○	○	○
実施例6	MC-6	○	○	○
実施例7	MC-8	○	○	△
実施例8	MC-7	○	○	△
実施例9	MC-7	○	○	○

【0201】各実施例で得た水性記録液は、高速印字でも液の不吐出がみられず、精細度や色濃度が高く、演色性や透明性に優れた記録画像を示した。また、各実施例で得た水性記録液は、水性記録液を詰めたノズルを室温で15日間放置した後、クリーニングして使用した場合、クリーニング回数が9回以内で済むことから、水性記録液の再溶解性にも優れていた。

#### 【0202】比較例1

実施例1において、「レオドールTW-S120」に代えて、「レオドールTW-L106」（花王社製のポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート：HLB価13.6）1.5部を使用した以外は、実施例1と同様にして、シアン色の水性記録液を調製した。

#### 【0203】比較例2

実施例2において、「レオドールTW-S120」に代えて、イオン交換水1.5部を使用した以外は、実施例2と同様にして、シアン色の水性記録液を調製した。

#### 【0204】比較例3

実施例3において、「エマルゲン147」に代えて、「エマルゲン909」（花王社製のポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート：HLB価12.2）1.5部を使用した以外は、実施例3と同様にして、シアン色の水性記録液を調製した。

#### 【0205】比較例4

実施例5において、「レオドールTW-S120」に代えて、「レオドールTW-L106」（HLB価13.6）1.5部を使用した以外は、実施例5と同様にし

て、マゼンタ色の水性記録液を調製した。

#### 【0206】比較例5

実施例6において、「レオドールTW-S120」に代えて、「エマルゲン105」（花王社製のポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート：HLB価9.7）

1.5部を使用した以外は、実施例6と同様にして、イエロー色の水性記録液を調製した。

#### 【0207】比較例6

実施例7において、「レオドールTW-S120」に代えて、「エマルゲン105」（HLB価9.7）1.5部を使用した以外は、実施例7と同様にして、ブラック色の水性記録液を調製した。

#### 【0208】比較例7

製造例9で得たカーボンブラックのマイクロカプセル化顔料含有水性分散液（MC-9）72.1部に、エチレングリコール5.0部、グリセリン10.0部、ジエタノールアミン3.0部、「レオドールTW-S120」（HLB価14.9）1.5部及びイオン交換水8.4部を混合して、顔料分が4.0%のブラック色の水性記録液を調製した。

【0209】比較例1～7で得た水性記録液を用いて、実施例と同様にして、印刷画像の状態と、水性記録液の再溶解性について評価し、その結果を表5にまとめて示した。

#### 【0210】

#### 【表5】

	マイクロ カプセル化 顔料	印刷画像の状況		記録液の 再溶解性
		高速モード	低速モード	
比較例1	MC-7	×	○	○
比較例2	MC-1	×	△	○
比較例3	MC-2	×	○	×
比較例4	MC-4	×	○	×
比較例5	MC-6	×	△	×
比較例6	MC-8	×	△	×
比較例7	MC-9	×	×	×

【0211】比較例1～7で得た水性記録液を用いて、キャノン社製のバブルジェット方式のプリンター「BJC-400J」を用いて、カラー記録画像を、コピー紙に高速印字した。これらの水性記録液は、高速印字を行なうと液の不吐出がみられ、かすれた記録画像を示し、このままの状態では使用できなかった。

【0212】また、比較例1～7の水性記録液を詰めたノズルを室温で15日間放置した後、クリーニングして使用した場合、比較例1及び2で得た水性記録液以外は、クリーニング回数が多く、再溶解性が悪かった。

【0213】

【発明の効果】本発明の水性記録液は、顔料分散性、かつ、貯蔵安定性に優れているので、精細度や色濃度が高く、演色性や透明性に優れ、分散工程の省力化により製造コストの低減が図れ、記録液のコスト低減が図れる。

【0214】また、本発明の水性記録液は、再溶解性に優れているので、信頼性が高く、とりわけ、サーマル方式のインクジェットプリンターの高速印字において、水性記録液の不吐出も見られず、安定した吐出を示す。